



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 09 195 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 25 B 3/02
C 07 C 43/32
C 07 C 41/58

②1 Aktenzeichen: 102 09 195.1
②2 Anmeldetag: 4. 3. 2002
④3 Offenlegungstag: 18. 9. 2003

DE 102 09 195 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Fischer, Andreas, Dr., 67067 Ludwigshafen, DE;
Aust, Nicola Christiane, Dr., 68199 Mannheim, DE;
Heydrich, Gunnar, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;
Botzem, Jörg, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Pütter,
Hermann, Dr., 67433 Neustadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Elektrosynthese von Trialkylameisensäureorthoestern aufbauend auf der Acetalisierung Glyoxal zu Diacetalen

⑤7 Verfahren zur Herstellung von Trialkylorthoformiaten, indem man

I. in Schritt I ein Diacetal des Glyoxals und eines einwertigen aliphatischen C1- bis C6-Alkohols (Diacetal D) herstellt, indem man eine flüssige Mischung (Mischung M1), enthaltend Wasser, einen einwertigen aliphatischen C1- bis C6-Alkohol (Alkohol A) und Glyoxal, in Gegenwart eines sauren Katalysators so lange mit dem sauren Katalysator in Kontakt belässt, bis die Konzentration des gebildeten Diacetals D in der Reaktionsmischung (Reaktionsmischung R) wenigstens 70% der Gleichgewichtskonzentration erreicht hat, und anschließend das Diacetal D aus der Reaktionsmischung isoliert und

II. in Schritt II in einem flüssigen Elektrolyten (Elektrolyt E) das Diacetal D mit einem einwertigen aliphatischen C1- bis C6-Alkohol (Alkohol A) durch elektrochemische Oxidation zu einem Trialkylorthoformiat umsetzt und anschließend das Trialkylorthoformiat aus dem Elektrolyten E isoliert.

DE 102 09 195 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trialkylorthoformiaten, wobei man:

- 5 I. in Schritt I. ein Diacetal des Glyoxals und eines einwertigen, aliphatischen C1- bis C6-Alkohols (Diacetal D) herstellt, indem man eine flüssige Mischung (Mischung M1), enthaltend Wasser, einen einwertigen, aliphatischen C1- bis C6-Alkohol (Alkohol A) und Glyoxal, in Gegenwart eines sauren Katalysators so lange mit dem sauren Katalysator in Kontakt belässt, bis die Konzentration des gebildeten Diacetals D in der Reaktionsmischung (Reaktionsmischung R) wenigstens 70% der Gleichgewichtskonzentration erreicht hat, und anschließend das Diacetal D aus der
10 Reaktionsmischung isoliert und
II. in Schritt II. in einem flüssigen Elektrolyten (Elektrolyt E) das Diacetal D mit einem einwertigen, aliphatischen C1- bis C6-Alkohol (Alkohol A) durch elektrochemische Oxidation zu einem Trialkylorthoformiat umsetzt und anschließend das Trialkylorthoformiat aus dem Elektrolyten E isoliert.

15 [0002] Orthoester sind gesuchte Zwischenprodukte für die Herstellung von Wirkstoffen.

[0003] Nicht-elektrochemische Verfahren zur Herstellung von Orthocarbonsäuretrialkylestern, wie Trimethylorthoformiat (TMOF) sind z. B. aus DE-A-36 06 472 bekannt, wobei Chloroform zusammen mit Natriummethylat umgesetzt wird.

20 [0004] Weiterhin ist die Herstellung von TMOF aus Blausäure und Methanol in "J. Org. Chem.", 20 (1955), 1573 bekannt.

[0005] Aus "J. Amer. Chem. Soc." (1975), 2546 und "J. Org. Chem.", 61 (1996), 3256 sowie "Electrochim. Acta", 42, (1997), 1933 sind elektrochemische Verfahren bekannt, mit denen C-C-Einfachbindungen zwischen C-Atomen, die je eine Alkoxyfunktion tragen, oxidativ gespalten werden können. Eine gezielte Bildung von Orthoesterfunktionen ist jedoch nicht beschrieben.

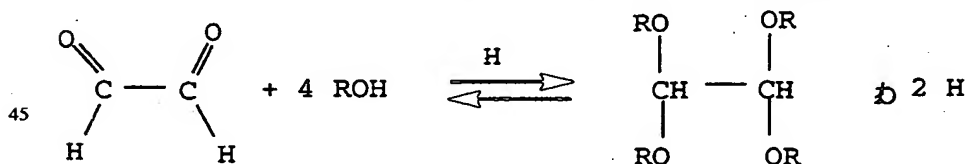
25 [0006] Aus "Russ. Chem. Bull.", 48 (1999), 2093 ist es bekannt, vincinale Diketone, die in Form ihrer Acetale vorliegen, durch anodische Oxidation unter Einsatz hoher Ladungsmengen und in Gegenwart eines hohen Methanolüberschusses (vgl. S. 2097, 1. Spalte, 5. Absatz) in den entsprechenden Dicarbonsäuredimethylester zu zersetzen.

[0007] In "Canadian Journal of Chemistry", 50 (1972), 3424 wird die anodische Oxidation von Benzil-tetramethyldiketal zu Trimethylorthobenzoat in einem mehr als 100fachen Methanolüberschuss beschrieben. Nach Angabe der Auto-
30 ren beträgt die Produktausbeute jedoch nur 62% und die Stromausbeute 5%.

[0008] In "Journ. Am. Chem. Soc.", (1963), 2525 wird die elektrochemische Oxidation von dem Orthochinontetramethylketal in einer basischen Methanollösung zu dem entsprechenden Orthoester beschrieben. Die Umsetzung wurde in einer basischen Methanollösung durchgeführt, wobei die Substratkonzentration 10% betrug. Die Produktausbeute betrug 77% bei einer Stromausbeute von 6% (16 F/mol). Rein aliphatische Orthoester konnten auf elektrochemische Weise bis-
35 her nicht hergestellt werden.

[0009] Aus den nicht-vorveröffentlichten DE-Anmeldungen 100 43 789, 100 58 304 und 101 46 566 sind Verfahren zur Herstellung von Trialkylameisensäureestern durch elektrochemische Oxidation von Diacetalen des Glyoxals beschrieben.

40 [0010] Es ist allgemein bekannt, dass Diacetale des Glyoxals durch sauer katalysierte Acetalisierung von Glyoxal mit einwertigen Alkoholen R-OH gemäß dem nachfolgenden Schema hergestellt werden können:



R = Alkohol-Rest

50 [0011] Die säurekatalysierte Acetalisierung von Glyoxal mit einwertigen Alkoholen ist eine komplexe Reaktion, bei der neben dem Monoacetal und dem Diacetal auch eine Vielzahl von Oligomeren und/oder cyclischen Nebenprodukten gebildet werden können (siehe z. B. J. M. Kliegmann et al. in "J. Org. Chem.", Vol. 38 (1973), S. 556; "J. Org. Chem.", Vol. 37 (1972) S. 1276 ff; A. Stambouli et al., "Bull. Soc. Chimique France" (1983), II, S. 33-40.

55 [0012] Die Herstellung von Diacetalen des Glyoxals ist weiterhin beschrieben in US 2,360,959, GB 559,362, F. H. Sangsari et al., "Synth. Commun.", 18 (12), (1988), S. 1343-1348 sowie der nicht-vorveröffentlichten DE-A-101 49 063.

[0013] Die Aufgabe bestand somit darin, ein technisch einfach realisierbares und effizientes Verfahren zu entwickeln, um in einer kurzen Wertschöpfungskette, ausgehend von in grossen Mengen verfügbaren Grundchemikalien, Trialkylorthoameisensäureester bereitzustellen, welches sich insbesondere für deren grösstechnische Herstellung eignet.

60 [0014] Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

[0015] Im Schritt I wird die Reaktionsmischung R bevorzugt so lange umgesetzt, bis die Konzentration des Diacetals D in der Reaktionsmischung vorzugsweise wenigstens 80%, insbesondere wenigstens 90% und besonders bevorzugt wenigstens 95%, der Gleichgewichtskonzentration erreicht hat. Vorzugsweise wird aus der Reaktionsmischung R vor Erreichen dieser Konzentration nicht mehr als 5 Gew.-% des eingesetzten Alkohols abdestilliert.

65 [0016] Die Konzentration des Wassers in der flüssigen Mischung zu Beginn der Reaktion (Mischung M1) liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 8 Gew.-% und beträgt insbesondere nicht mehr als 7 Gew.-%, z. B. 3 bis 7 Gew.-%, und besonders bevorzugt nicht mehr als 6 Gew.-%, z. B. 3 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reak-

tionsmischung R. Das Gesamtgewicht der Mischung M1 berechnet sich aus der Summe aller in der Mischung 1 enthaltenen flüssigen und darin gelösten Bestandteile. Es umfaßt nicht die in der Mischung M1 nicht gelösten Bestandteile, wie heterogene Katalysatoren. Die Wasserkonzentration kann grundsätzlich auf unterschiedliche Weise eingestellt werden:

- a) Beispielsweise kann man ein Glyoxal einsetzen, das einen Gehalt von wenigstens 50 Gew.-% und vorzugsweise wenigstens 60 Gew.-% aufweist. Der Glyoxalgehalt der wässrigen Glyoxal-Lösung wird dabei vorzugsweise einen Wert von 75 Gew.-% nicht überschreiten.
- b) Eine zweite Möglichkeit besteht darin, einen großen Überschuß an Alkohol einzusetzen, z. B. mehr als 30 Mol Alkohol, pro Mol Glyoxal, z. B. 30 bis 50 Mol Alkohol/mol Glyoxal in der Mischung M1.
- c) Eine dritte Möglichkeit der Einstellung des Wassergehalts der Mischung M1 besteht darin, dass man der Mischung M1 eine inerte Substanz zusetzt, die in der flüssigen Mischung vollständig löslich und/oder mit dieser vollständig mischbar ist. Sofern eine inerte Substanz verwendet wird, setzt man diese in der Regel in einer Menge von wenigstens 1 Gew.-%, z. B. 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, ein.

[0017] Bevorzugt sind die Maßnahmen a) und c), insbesondere a). Selbstverständlich können die oben genannten Maßnahmen auch miteinander kombiniert werden, vorzugsweise Maßnahme a) mit Maßnahme b) oder Maßnahme a) mit Maßnahme c).

[0018] Als inerte Substanz kommen grundsätzlich aprotische, organische Lösungsmittel sowie neutrale oder schwach saure Salze in Betracht, welche die Acetalisierung nicht katalysieren. Bevorzugt sind neutrale oder schwach saure Salze. Beispiele für geeignete Salze sind die Halogenide, Sulfate, Nitrate, Monoalkylsulfate, Arylsulfonate und Alkylsulfonate von Metallen der ersten und der zweiten Hauptgruppe z. B. von Na, K, Li oder Mg, von quartären Ammoniumkationen sowie von Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen. Bevorzugte Salze sind die Sulfate, Monoalkylsulfate, Arylsulfonate und Alkylsulfonate der vorgenannten Metalle bzw. der quartären Ammoniumkationen. Als Beispiel für ein Alkylsulfat ist insbesondere Methylsulfat zu nennen. Beispiele für Arylsulfonate sind insbesondere die Phenylsulfonate und die Toluylsulfonate. Ein Beispiel für Alkylsulfonate ist Methylsulfonat.

[0019] Beispiele für quartäre Ammoniumkationen sind die Tetrakis- C_1 - C_{10} -alkylammoniumkationen, wie Methyltriethylammonium und Methyltributylammonium sowie die Phenyl- und Benzyl-tris- C_1 - C_4 -alkylammoniumkationen, wie Benzyltrimethylammonium oder Benzyltriethylammonium.

[0020] Beispiele für geeignete Salze, die in der Mischung M1 hinreichend löslich sind und die unter den Reaktionsbedingungen inert sind, d. h. die nicht die Acetalisierung katalysieren, sind insbesondere die Tetrakis- C_1 - C_{10} -alkylammoniumalkylsulfate, wie Methyltriethylammoniummethylsulfat und Methyltributylammoniummethylsulfat.

[0021] Sofern als Acetalisierungskatalysator ein heterogener Katalysator, insbesondere ein stark saures Ionenaustauscherharz, verwendet wird, enthält die Reaktionsmischung üblicherweise kein inertes Salz.

[0022] Sofern man im erfindungsgemäßen Verfahren wässriges Glyoxal mit einem Glyoxalgehalt von wenigstens 50 Gew.-% und vorzugsweise wenigstens 60 bis 75 Gew.-% verwendet, stellt man dieses durch Aufkonzentrieren von handelsüblichem, wässrigem Glyoxal, welches üblicherweise einen Glyoxalgehalt von etwa 40 Gew.-% aufweist, unter vermindertem Druck her. Das Aufkonzentrieren erfolgt vorzugsweise unmittelbar vor der Verwendung des wässrigen Glyoxals, d. h. das aufkonzentrierte, wässrige Glyoxal wird nicht länger als 5 h, vorzugsweise nicht länger als 2 h und insbesondere nicht länger als 30 min vor seiner Verwendung zwischengelagert. Das Einengen erfolgt vorzugsweise bei einem Druck unterhalb 500 mbar, z. B. 10 bis 500 mbar, vorzugsweise unterhalb 300 mbar und insbesondere im Bereich von 50 bis 300 mbar. Vorzugsweise erfolgt das Aufkonzentrieren des wässrigen Glyoxals bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 100°C, abhängig von dem gewünschten Druck und der Verdampferart.

[0023] Vorzugsweise bedient man sich zum Einengen des wässrigen Glyoxals solcher Apparaturen, die ein möglichst schonendes Einengen erlauben, d. h. die beim Einengen eine möglichst geringe, thermische Belastung des Destillationsrückstandes zur Folge haben. Geeignete Apparaturen sind grundsätzlich solche, die auf der Verdampfung dünner Filme beruhen, d. h. Dünnschichtverdampfer wie Fallfilmverdampfer, Blasrohrverdampfer, Rotationsdünnschichtverdampfer, z. B. Sämbey-Verdampfer oder Luva-Filmtruder, sowie Zentrifugalverdampfer. Weiterhin geeignet sind Umlaufverdampfer, wie insbesondere Zwangsumlaufverdampfer, Zwangsumlaufentspannungsverdampfer, ferner Naturumlaufverdampfer. Als Verdampferbauformen sind sowohl Röhren- als auch Plattenapparate geeignet. Derartige Verdampfer sind dem Fachmann bestens bekannt und beispielsweise beschrieben in R. K. Shah und A. C. Mueller, "Heat Exchange", Kap. 2.2.2.1, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th Ed. on CD-ROM, Wiley VCH.

[0024] Geeignet sind insbesondere mehrstufige Ausführungen der vorgenannten Verdampfer, bei denen sowohl gleiche als auch verschiedene Verdampfer miteinander kombiniert werden können. Beispielsweise kann man zunächst in einem Umlaufverdampfer einen Teil des Wassers entfernen und dann den gewünschten Glyoxalgehalt in einem Dünnschichtverdampfer einstellen. Werden die Stufen bei unterschiedlichen Druckniveaus betrieben, kann man die thermische Energie der Brüden der höheren Druckstufe zum Verdampfen der niedrigeren Druckstufe ausnutzen.

[0025] Zum Einengen des wässrigen Glyoxals können weiterhin mehrstufige Trennapparate, wie Gegenstromdestillationskolonnen, mit Einbauten eingesetzt werden. Weiterhin kann man einen Teil des Wassers in Apparaten zum Verdunsten von Flüssigkeiten entfernen z. B. in Venturi- oder Sprüh-Apparaten oder in Fallfilm-Apparaten, die im Gleich- oder im Gegenstrom betrieben werden können.

[0026] Häufig wird man die Brüden, welche Wasser und Glyoxalspuren enthalten, in einem Kondensator niederschlagen. Man kann auch durch sog. Brüdenkompression (Thermische Kompression) mittels eines Brüdenkompressors einen Teil der thermischen Energie der Brüden zum Erwärmen des wässrigen Glyoxals verwenden und gleichzeitig das Wasser kondensieren.

[0027] Geeignet sind weiterhin Stripp-Kolonnen, z. B. solche mit Einbauten, z. B. Füllkörper-, Packungs- oder Bodenkolonnen, oder ohne Einbauten, sog. Sprühkolonnen. Zum Einengen wird man bei diesen Typen das gegebenenfalls vorgewärmte, wässrige Glyoxal am Kopf dieser Apparate aufgeben und das Strippgas, vorzugsweise ein Inertgas, welches vorzugsweise vorgewärmt ist, in den unteren Teil der Kolonne einleiten. Hierbei fällt die aufkonzentrierte, wässrige

Glyoxallösung am Sumpf der Stripp-Kolonne an, während das mit Wasser angereicherte Stripp-Gas am oberen Teil des Apparates austritt. Bei geschlossener Fahrweise kann man die Feuchtbladung des Strippgases durch Abkühlen in einem Kondensator reduzieren, das so getrocknete Gas wieder Erwärmen und erneut in die Strippkolonne einleiten.

[0028] Grundsätzlich können im erfindungsgemäßen Verfahren als Alkohol A alle gängigen, einwertigen Alkohole eingesetzt werden. Bevorzugt eignen sich Alkohole A, deren OH-Gruppe sich an einem primären oder sekundären, vorzugsweise primären, aliphatischen C-Atom befindet. Beispiele hierfür sind C₁-C₁₀-Alkanole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso- oder sec.-Butanol, n-Hexanol, n-Octanol, 2-Ethylhexan-1-ol, C₅-C₁₀-Cycloalkanole wie Cyclopentanol oder Cyclohexanol, allylische Alkanole wie Allylalkohol, Arylalkanole wie Phenylethanol oder Benzylalkohol.

[0029] Erfindungsgemäß bevorzugt sind die mit Wasser mischbaren Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- und Isopropanol. Die Herstellung von 1,1,2,2-Tetramethoxyethan durch Acetalisierung von Glyoxal mit Methanol ist eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0030] Das Molverhältnis von Alkohol A zu Glyoxal beträgt erfindungsgemäß wenigstens 15 : 1 und liegt vorzugsweise im Bereich von 15 : 1 bis 50 : 1 und insbesondere im Bereich von 18 : 1 bis 30 : 1. Höhere Alkoholanteile sind möglich (s. o.), haben jedoch in der Regel einen höheren Arbeitsaufwand zur Folge.

[0031] Als saure Katalysatoren kommen sowohl Lewis- als auch Brönstedt-Säuren in Betracht, wie sie bekanntermaßen zur Acetalisierung von Aldehyden verwendet werden können. Als Katalysatoren können sowohl solche, die sich homogen in der Mischung lösen, als auch heterogene Katalysatoren verwendet werden. Beispiele für homogene Katalysatoren sind insbesondere Schwefelsäuren sowie organische Sulfonsäuren, wie Methansulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure. Ebenfalls eingesetzt werden können Trichloressigsäure oder Oxalsäure. Als heterogene Katalysatoren kommen beispielsweise Zirkoniumsulfat sowie stark saure, insbesondere sulfonsaure Ionentauscher in Betracht. Beispiele für geeignete, saure Ionentauscher, die insbesondere in makroporöser Form verwendet werden, sind Ionentauscher, die unter den Marken Lewatit®, BayKat® (Bayer AG, Leverkusen), Amberlite® und Amberlyst® (Rohm and Haas) sowie Dowex® (Dow Chemicals) vertrieben werden. Beispiele für handelsübliche, stark saure Ionenaustauscher in makroporöser Form sind Lewatit® S 100, Lewatit® K 2431, Lewatit® K 2621, Lewatit® K 2629, BayKat® K 2611, Amberlyst® 15, Amberlyst® 35 sowie Dowex® 50. Die Menge an saurem Katalysator beträgt bei homogener Katalyse in der Regel wenigstens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-%, und bei Verwendung eines heterogenen Katalysators in der Regel wenigstens 5 Gew.-%, insbesondere wenigstens 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Mischung. Höhere Katalysatormengen sind in der Regel nicht nachteilig. Insbesondere bei heterogener Katalyse ist die Katalysatormenge lediglich durch das Flüssigkeitsvolumen begrenzt, wobei die maximale Katalysatormenge einem Katalysatorfestbett entspricht.

[0032] In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man einen heterogenen Katalysator in Form eines Katalysatorfestbettes ein, durch das die flüssige Mischung, umfassend Alkohol und wässriges Glyoxal, geleitet wird. Die flüssige Mischung kann mehrfach über das Katalysatorfestbett geleitet werden, bis die gewünschte Kontakt- bzw. Verweilzeit erreicht ist. Bevorzugt wird jedoch die Flüssigkeit nur einmal über das Katalysatorbett geleitet, d. h. in geradem Durchgang.

[0033] Die zur Acetalisierung erforderlichen Temperaturen liegen in der Regel oberhalb Raumtemperatur und betragen vorzugsweise wenigstens 50°C und liegen insbesondere im Bereich von 50 bis 80°C und besonders bevorzugt im Bereich von 65 bis 75°C. Bei diskontinuierlicher Fahrweise bietet es sich insbesondere an, bei der Siedetemperatur der Reaktionsmischung zu arbeiten. Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Normaldruck, bei vermindertem oder auch bei erhöhtem Druck durchgeführt werden. Vorzugsweise führt man das Verfahren bei Normaldruck oder einem Überdruck von bis zu 5 bar durch.

[0034] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Reaktion des Glyoxals mit dem Alkohol A zumindest bis zum annähernden Erreichen des Gleichgewichtszustandes durchgeführt, d. h. soweit, bis die Konzentration des Diacetals in der Reaktionsmischung R wenigstens 70, vorzugsweise wenigstens 80%, insbesondere wenigstens 90% und besonders bevorzugt wenigstens 95% des Wertes der Gleichgewichtskonzentration erreicht hat. Die Zeit, in der sich das Acetalisierungsgleichgewicht einstellt, läßt sich schnell in einem Vorversuch anhand einer Reaktionskinetik ermitteln. Sie beträgt unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen in der Regel wenigstens 2 und vorzugsweise wenigstens 3 Stunden. Häufig ist das Gleichgewicht bereits nach 10 Stunden erreicht. Selbstverständlich sind auch längere Reaktionszeiten, z. B. bis 36 Stunden und vorzugsweise bis 24 Stunden möglich. Vorzugsweise beträgt die Reaktionszeit 3 bis 8 Stunden.

[0035] Nach Erreichen des Reaktionsgleichgewichtes wird der saure Katalysator im Fall der homogenen Katalyse durch Neutralisation mit einer geeigneten Base, wie Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, wie NaOH, KOH oder Ca(OH)₂, vorzugsweise durch Neutralisation mit Alkalicarbonaten, wie Natrium- oder Kaliumcarbonat oder mit Alkalihydrogencarbonaten, wie Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat im Reaktionsgemisch deaktiviert. Im Fall der heterogenen Katalyse wird der Katalysator vom Reaktionsgemisch separiert, z. B. durch Filtration oder bei Verwendung eines Katalysatorfestbettes durch Abkoppeln des Stoffstroms vom Katalysatorbett.

[0036] Nach Deaktivierung bzw. Abtrennung des sauren Katalysators wird die erhaltene, flüssige Mischung in üblicher Weise destillativ aufgearbeitet. In der Regel wird zunächst der überschüssige Alkohol destillativ entfernt. Der abdestillierte Alkohol wird vorzugsweise im nächsten Reaktionsansatz wieder eingesetzt oder bei kontinuierlicher Fahrweise dem Reaktor wieder zugeführt. Die Gewinnung des Diacetals und seine Abtrennung von ebenfalls gebildetem Monoacetal und gegebenenfalls höhermolekularen Nebenprodukten kann grundsätzlich auf die in der DE-A 196 51 325 beschriebenen Weise erfolgen. Dabei geht man in der Regel so vor, dass man den nach destillativem Entfernen des Alkohols A verbleibenden Destillationsrückstand unter Zusatz von Wasser erneut destilliert, wobei das gewünschte Diacetal D und der überwiegende Teil des Wassers als Homoazeotrop abdestilliert. Es hat sich bewährt, einen Teil des zugesetzten Wassers in Form des beim Einengen des wässrigen Glyoxals gewonnenen Kondensats einzusetzen, da auf diese Weise das im Kondensat enthaltene Glyoxal zurückgewonnen werden kann. Der Wasserzusatz wird vorzugsweise so bemessen, dass die Gesamtmenge aus Wasserzusatz und dem in Reaktionsmischung R bereits vorhandenen Wasser gerade der Wassermenge entspricht, die für das Homoazeotrop Wasser/Glyoxaldiactal erforderlich ist. Die erforderliche Menge kann

der Fachmann leicht anhand der Konzentrationen von Glyoxal und Wasser im Reaktionsgemisch ermitteln. Der Destillationsrückstand, der im Wesentlichen das Monoacetal und nicht umgesetztes Glyoxal, gegebenenfalls Reste an Diacetal, geringen Mengen an Wasser und gegebenenfalls höhere, oligomere Nebenprodukte enthält, kann, erforderlichenfalls nach Entwässern, ebenfalls in die Reaktion zurückgeführt werden.

[0037] Zur Gewinnung des Diacetals D kann das bei der Destillation anfallende Wasser/Glyoxaldiacetal-Homoozeotrop in üblicher Weise entwässert werden, beispielsweise durch azeotrope Destillation in Gegenwart von den oben genannten Schleppmitteln, insbesondere Hexan, Cyclohexan, Heptan, Octan, Toluol oder Xylol. Diese Vorgehensweise hat insbesondere den Vorteil, dass eine aufwendige Abtrennung von Alkohol und Schleppmittel, wie es bei den Verfahren des Standes der Technik erforderlich ist, vermieden wird.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man die Umsetzung von Glyoxal mit dem Alkohol A kontinuierlich an einem heterogenen, stark sauren Katalysator durch. Hierbei geht man in der Regel so vor, dass man eine flüssige Mischung, die wässriges Glyoxal und den Alkohol A sowie nicht mehr als 8 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 3 bis 7 Gew.-% Wasser enthält, kontinuierlich in einen Reaktor einspeist, der einen heterogenen, sauren Katalysator enthält, und dem Reaktor kontinuierlich eine flüssige Reaktionsmischung entnimmt. Die Verweilzeit im Reaktor wird erfindungsgemäß so gewählt, dass die Konzentration des Diacetals D in der ausgeschleusten Reaktionsmischung R wenigstens 70%, vorzugsweise wenigstens 80%, insbesondere wenigstens 90% und besonders bevorzugt wenigstens 95% der Gleichgewichtskonzentration beträgt.

[0039] Die mittlere Verweilzeit der Reaktionsmischung R im Reaktor liegt in der Regel unter den obigen Reaktionsbedingungen im Bereich von 2 Stunden bis 10 Stunden und vorzugsweise im Bereich von 3 Stunden bis 8 Stunden.

[0040] Hinsichtlich der Art des Katalysators, des Drucks und der Temperatur gelten grundsätzlich die oben gemachten Angaben. Bevorzugt arbeitet man jedoch bei einem geringen Überdruck, z. B. 1,1 bis 5 bar. Die Aufarbeitung des flüssigen Reaktorausstrages kann ebenfalls in der obigen Weise erfolgen.

[0041] Die kontinuierliche Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in den für eine kontinuierliche Umsetzung von Flüssigkeiten an heterogenen Katalysatoren üblichen Reaktoren erfolgen, beispielsweise in kontinuierlich betriebenen Rührkesseln, Kolonnen oder vorzugsweise in Reaktoren mit rohrförmiger Reaktorgeometrie (Rohrreaktoren). Bevorzugt werden dabei solche Reaktoren, in denen der heterogene Katalysator in Form eines oder mehrerer Festbetten angeordnet ist. Hierzu zählen Rohrreaktoren und Kolonnen.

[0042] Erfindungsgemäß bevorzugt sind Rohrreaktoren, da hier eine besonders rasche Einstellung des Acetalisierungsgleichgewichtes erreicht wird. Rohrreaktoren umfassen hier und im Folgenden sowohl Schachtreaktoren (einzelne Reaktionsrohre) als auch Rohrbündelapparate. Die Rohrreaktoren können horizontal angeordnet sein und sind bevorzugt vertikal angeordnet. Bei vertikaler Anordnung kann die flüssige Reaktionsmischung sowohl aufwärts als auch abwärts durch den Reaktor geleitet werden.

[0043] In den rohrförmigen Reaktoren ist der heterogene Katalysator in der Regel in Form einer oder mehrerer Schüttungen angeordnet, wobei die Reaktoren in der Regel mit Vorrichtungen versehen sind, die ein Austragen des Katalysators während des Betriebes weitestgehend vermeiden. Auch die Verwendung mehrerer verschiedener Katalysatoren in sogenannten strukturierten Schüttungen ist möglich.

[0044] Weiterhin können die Rohrreaktoren an einer oder mehreren Stellen mit Anbauten versehen sein, durch die Wärme zu- oder abgeführt werden kann. Beispiele für derartige Einbauten sind Rohrwendeln, horizontal oder vertikal angeordnete Rohre oder Platten. Durch diese Einbauten können gezielt flüssige oder dampfförmige Wärmeträger geleitet werden. Weiterhin können Kondensations- und Verdampfungs-Vorgänge im Reaktor zur Wärmeab- bzw. -zufuhr in bekannter Weise genutzt werden.

[0045] Bei der kontinuierlichen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn man Alkohol A und wässriges Glyoxal nicht als separate Ströme sondern in Form der oben beschriebenen, flüssigen Mischung in den Reaktor einspeist. Die Mischung M1 kann beispielsweise in einem Vorratsgefäß durch Vermischen von wässrigem Glyoxal der gewünschten Konzentration und dem Alkohol sowie gegebenenfalls dem rückgeführten Alkohol A und gegebenenfalls dem rückgeführten Acetal herstellen und anschließend die so erhaltene Mischung M1 in den Reaktor einleiten. Man kann jedoch so vorgehen, dass man die einzelnen Stoffströme nacheinander oder gleichzeitig über Vorrichtungen zum Vermischen von Flüssigkeiten leitet und in den Reaktor einspeist, so dass die Mischung M1 erst im Reaktor selbst gebildet wird. Geeignet sind grundsätzlich alle bekannten Vorrichtungen zum kontinuierlichen Mischen von Flüssigkeiten, wie Jet-Mischer, statische Mischer und dynamische Mischer. Beispiele für derartige Mischer sind dem Fachmann bekannt, z. B. aus H. J. Hensler, "Continuous Mixing of Fluids" in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th Ed. on CD-ROM, Wiley-VCH, Weinheim.

[0046] In einer bevorzugten Ausführungsform des kontinuierlichen Verfahrens stellt man zuerst in der oben beschriebenen Weise 60 bis 75 gew.-%iges, wässriges Glyoxal durch Einengen einer konventionellen, wässrigen Glyoxal-Lösung bei vermindertem Druck her und überführt diese unmittelbar im Anschluß daran gemeinsam mit dem Alkohol A, der sowohl frischen Alkohol A als auch gegebenenfalls rückgeführten Alkohol A umfasst, und gegebenenfalls zusammen mit rückgeführtem Mono- und gegebenenfalls Diacetal D in den Reaktor.

[0047] Weiterhin hat es sich bewährt, den bei der Aufarbeitung abgetrennten Alkohol A in die Umsetzung zurückzuführen, so dass zumindest ein Teil des Alkohols A für die Herstellung der Mischung M1 verwendet wird. Dies kann zur Folge haben, dass die Mischung M1 geringe Anteile an Mono- und Diacetal enthält. Auch ist es möglich, die bei der Aufarbeitung anfallenden, höher siedenden Fraktionen, die neben dem Glyoxalmonoacetal gegebenenfalls noch Reste an Glyoxaldiacetal und höhersiedende Oligomere enthalten, in die kontinuierliche Umsetzung zurückzuführen, z. B. zusammen mit dem rückgeführten Alkohol A. Die Stoffströme werden selbstverständlich so gewählt, dass das gewünschte Alkohol A-/Glyoxal-Verhältnis und der Wassergehalt in den erfindungsgemäßen Bereichen liegt.

[0048] Das erfindungsgemäße Verfahren liefert die Diacetale D in hohen Ausbeuten. Ein Abdestillieren des bei der Reaktion gebildeten Wassers ist überraschenderweise nicht zur Erreichung der hohen Ausbeuten erforderlich. Das erfindungsgemäße Verfahren kann daher in einfacher Weise kontinuierlich ausgestaltet werden. Eine sowohl energetisch als auch apparativ aufwendige Trennung von Wasser und Alkohol A während der Umsetzung ist nicht erforderlich.

[0049] Das Diacetal D wird anschließend erfindungsgemäß mit Alkohol A durch elektrochemische Oxidation zum Trialkylorthoformiat umgesetzt. Die Vorgehensweise kann so gewählt werden, wie in den DE-Anmeldungen 100 43 789, 100 58 304 und 101 46 566 beschrieben.

[0050] Im Elektrolyten (E) beträgt das molare Verhältnis aus der Summe der Menge an Diacetal D und Trialkylorthoformiat zur Menge an Alkohol A 0,2 : 1 bis 5 : 1, bevorzugt 0,2 : 1–2 : 1 und besonders bevorzugt 0,3 : 1 bis 1 : 1.

[0051] Bevorzugt wird in Schritt I und II der gleiche Alkohol A eingesetzt, besonders bevorzugt in beiden Fällen Methanol. Besonders bevorzugt ist die Verfahrenssequenz, in der als Alkohol A Methanol und als Diacetal D 1,1,2,2-Tetramethoxyethan (TME) eingesetzt wird, wonach man als Trialkylorthoformiat Trimethylorthoformiat (TMOF) erhält.

[0052] Als Leitsalze, die in der Elektrolyselösung enthalten sind, handelt es sich im Allgemeinen um Alkali, Tetra(C₁- bis C₆-alkyl)ammonium- oder Tri(C₁- bis C₆-alkyl)-benzylammoniumsalze. Als Gegenion kommen Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfate, Arylsulfate, Halogenide, Phosphate, Carbonate, Alkylphosphate, Alkylcarbonate, Nitrat, Alkoholate, Tetrafluorborat oder Perchlorat in Betracht.

[0053] Weiterhin kommen die von den vorstehend genannten Anionen abgeleiteten Säuren als Leitsalze in Betracht.

[0054] Bevorzugt sind Methyltributylammoniummethylsulfate (MTBS), Methyltriethylammoniummethylsulfat oder Methyl-tri-propylmethylammoniummethylsulfate.

[0055] Gegebenenfalls setzt man der Elektrolyselösung übliche Cosolvenzien zu. Dabei handelt es sich um die in der organischen Chemie allgemein üblichen, inerten Lösungsmittel mit einem hohen Oxidationspotential. Beispielhaft genannt seien Dimethylcarbonat oder Propylencarbonat.

[0056] An der Kathode können verschiedenartige, elektrochemische Reduktionen an organischen Verbindungen durchgeführt werden. Solche sind insbesondere in der DE-A-100 58 304 beschrieben. Im allgemeinen wird jedoch an der Kathode durch elektrochemische Reduktion von Protonen oder Alkohol A Wasserstoff entwickelt.

[0057] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in allen üblichen Elektrolysezellentypen durchgeführt werden. Vorzugsweise arbeitet man kontinuierlich mit ungeteilten Durchflusszellen. Besonders bevorzugt sind kontinuierlich durchströmte, bipolar geschaltete Plattenstapelzellen, wie sie beispielsweise in der DE-A-195 33 773 beschrieben sind.

[0058] Die Stromdichten, bei denen man das Verfahren durchführt, betragen im allgemeinen 1 bis 1000, bevorzugt 10 bis 100 mA/cm². Die Temperaturen betragen üblicherweise –20 bis 60°C, bevorzugt 0 bis 60°C. Im allgemeinen wird bei Normaldruck gearbeitet. Höhere Drücke werden bevorzugt dann angewandt, wenn bei höheren Temperaturen gearbeitet werden soll, um ein Sieden der Ausgangsverbindungen bzw. Cosolventien zu vermeiden.

[0059] Als Anodenmaterialien eignen sich beispielsweise Edelmetalle, wie Platin oder Metalloxide, wie Ruthenium oder Chromoxid oder Mischoxide des Typs RuO_xTiO_x. Bevorzugt sind Graphit oder Kohleelektroden.

[0060] Als Kathodenmaterialien kommen beispielsweise Eisen, Stahl, Edelstahl, Nickel oder Edelmetalle, wie Platin sowie Graphit oder Kohlematerialien in Betracht. Bevorzugt ist das System Graphit als Anode und Kathode sowie Graphit als Anode und Nickel, Edelstahl oder Stahl als Kathode.

[0061] Besonders bewährt hat sich das erfindungsgemäß bei einer Verfahrensvariante, bei der als Elektrolyt E, der einer kontinuierlich durchströmten Plattenstapelzelle zugeführt wird, eine Mischung, enthaltend im wesentlichen 50 bis 75, bevorzugt 63 Gew.-% TME, 15 bis 40, bevorzugt 27 Gew.-% Methanol und 1 bis 20, bevorzugt 10 Gew.-% MTBS eingesetzt wird (Elektrolyt 1). Die Strömungsgeschwindigkeit und Stromdichte wird so eingestellt, dass der Elektrolyt (E), der der Plattenstapelzelle entnommen wird, folgende Zusammensetzung aufweist: 25 bis 50, bevorzugt 40 Gew.-% TME, 25 bis 45, bevorzugt 34 Gew.-% TMOF, 5 bis 30, bevorzugt 14 Gew.-% Methanol und 1 bis 20, bevorzugt 10 Gew.-% MTBS sowie je 0,5 bis 2, bevorzugt 1 Gew.-% Methylformiat und Methylal (Elektrolyt E2).

[0062] Die Isolierung des Trialkylorthoformiates aus dem Elektrolyten E kann nach bekannten Methoden, bevorzugt destillativ durchgeführt werden.

[0063] Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die Isolierung des Trialkylorthoesters aus dem Elektrolyten E bewirkt, indem man:

bI. in Schritt bI. den Elektrolyt E2 destillativ trennt in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend TMOF, Methanol, Methylformiat, geringe Mengen TME und Methylal, und eine Schwertsiederfraktion, enthaltend den Hauptteil des TME und MTBS.

bII. in Schritt bII. die gemäß Schritt bI. erhaltene Leichtsiederfraktion destillativ trennt in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend Methanol, Methylformiat, Methylal und ggf. geringe Mengen TMOF, eine Mittelsiederfraktion, enthaltend TMOF, und eine Schwertsiederfraktion, enthaltend hauptsächlich TME.

[0064] Die Schwertsiederfraktion gemäß Schritt bI. und bII. sowie die Leichtsiederfraktion gemäß Schritt bII. wird üblicherweise vollständig oder teilweise zur Herstellung von Elektrolyt E1 verwendet.

[0065] Nach einer zweiten, bevorzugten Ausführungsform wird die Isolierung des Trialkylorthoesters aus dem Elektrolyten E bewirkt, indem man:

cI. in Schritt cI. den Elektrolyt E2 destillativ trennt in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend TMOF, Methanol, Methylformiat, geringe Mengen TME und Methylal, und eine Schwertsiederfraktion, enthaltend den Hauptteil des TME und MTBS

cII. in Schritt cII. die gemäß Schritt cI. erhaltene Leichtsiederfraktion destillativ trennt in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend TMOF, Methanol, Methylformiat und Methylal, und eine Schwertsiederfraktion, enthaltend hauptsächlich TME

cIII. in Schritt cIII. die gemäß Schritt cII. erhaltene Leichtsiederfraktion destillativ trennt in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend Methanol, Methylformiat und Methylal, und eine Schwertsiederfraktion, enthaltend hauptsächlich TMOF.

[0066] Hierbei ist es empfehlenswert, die Schwertsiederfraktionen gemäß Schritt cI. und cII. und die Leichtsiederfrak-

tion gemäß Schritt cIII. vollständig oder teilweise zur Herstellung von Elektrolyt E1 zu verwenden.

[0067] Nach einer dritten, bevorzugten Ausführungsform wird die Isolierung des Trialkylorthoesters aus dem Elektrolyten E bewirkt, indem man den Elektrolyt E2 destillativ trennt in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend Methanol, Methylformiat und Methylal, eine Mittelsiederfraktion, enthaltend im wesentlichen TMOF, und eine Schwersiederfraktion, enthaltend TME und MTBS. Hierbei kann die Schwersiederfraktionen und die Leichtsiederfraktion vollständig oder teilweise zur Herstellung von Elektrolyt E1 verwendet werden.

[0068] Die Rückführung nur eines Teils der vorgenannten, für die Rückführung geeigneten Fraktionen empfiehlt sich dann, wenn in den Fraktionen Nebenprodukte enthalten sind, die sich bei vollständiger Rückführung im Elektrolyten E anreichern würden. Hierzu zählen beispielsweise Methylformiat, Methylal oder Glyoxylsäuremethylesterdimethylacetal.

[0069] Der Schritt bI. und cI. wird im allgemeinen in einem Fallfilm- oder Rotationsfilmverdampfer ausgeführt.

[0070] Schritt bII. der ersten, vorstehenden Ausführungsform sowie die dritte Ausführungsform wird bevorzugt in einer Trennwandkolonne durchgeführt.

Experimenteller Teil

Herstellung von TME

[0071] Ein entsprechend Beispiel 7 der DE-A-101 49 063 hergestellter Reaktionsaustrag wurde in einer Labortrennwandkolonne von 50 mm Innendurchmesser, die im Bereich der Trennwand mit einer etwa 1 m hohen Schüttung von 3-mm-Edelstahlgewebungen ausgestattet ist, bei 500 mbar unter Zugabe von Wasser (etwa 10% bzgl. Zulaufgemisch) in den Sumpfverdampfer aufgearbeitet. Es wurde dabei im wässrigen Seitenausstrag ein TME-Gehalt von 36% bei einem Methanolanteil von 0,3% erzielt. Am Kopf der Kolonne wurde Methanol mit einer Reinheit > 99,8% gewonnen; der Sumpf enthielt neben 35% GDA noch 27% Glyoxal (Rest Wasser, Hochsieder, TME).

[0072] 1494 g dieser so erhaltenen TME-Rohlösung wurden danach in einer weiteren, gepackten Laborkolonne von 40 mm Innendurchmesser einer Schleppmitteldestillation mit n-Octan als Hilfsstoff bei 500 mbar unterzogen. Bei einer Zulaufmenge von 200 g/h konnten als Sumpfausstrag der Kolonne 542 g TME in einer Reinheit von > 99,5% gewonnen werden.

Herstellung von TMOF

[0073] Es wurde eine ungeteilte Plattenstapelzelle mit Graphitelektroden in bipolarer Anordnung eingesetzt. Die gesamte Elektrodenfläche betrug 0,145 m² (Anode und Kathode).

[0074] In einer kontinuierlich betriebenen Elektrolyse in dieser Zelle erhielt man bei einer Stromdichte von 310 A/m² an Graphitelektroden und einem Zulauf von Methanol zu TME von 1,5 mol zu 1 mol und einem MTBS-Gehalt von 8 Gew.-% im Elektrolyseausstrag bei einem Umsatz von 41% TME eine Selektivität zu TMOF von 95% und eine Stromausbeute für TMOF von 78%.

[0075] Die Aufarbeitung von Austrägen dieser kontinuierlichen Elektrolyse (Gesamtmenge 3181 g, 35% TMOF, 45% TME, 10% Methanol, 8% MTBS, je 1% Methylformiat und Methylal) mittels kontinuierlicher Destillation im Rotationsfilmverdampfer (4,6 dm²) unter Normaldruck bei 150°C Manteltemperatur und einem Zulauf von 400 g/h erbrachte eine Gesamtmassenbilanz von 100% und eine TMOF-Bilanz von 99%. Neben den Schwersiedern TME und MTBS enthielt der Sumpf noch 6 Prozent TMOF. Der Sumpf wurde in die Elektrolyse zurückgeführt. Im Destillat fanden sich 58% TMOF, 20% TME, 20% Methanol, 1% Methylformiat und 1% Methylal. Diese wurden in einer weiteren Stufe aufgearbeitet.

[0076] In einer kontinuierlich betriebenen Labortrennwandkolonne mit 50 mm Innendurchmesser wurden bei 500 mbar aus 3570 g Zulauf entsprechend der Zusammensetzung des Destillats aus der ersten Destillationsstufe 2067 g TMOF mit einer Reinheit > 99,75% als Zwischensiederfraktion gewonnen. Der Sumpf- und Kopfablauf der Destillation wurde in die Elektrolyse zurückgeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Trialkylorthoformiaten, indem man:

I. in Schritt I. ein Diacetal des Glyoxals und eines einwertigen, aliphatischen C₁- bis C₆-Alkohols (Diacetal D) herstellt, indem man eine flüssige Mischung (Mischung M1), enthaltend Wasser, einen einwertigen, aliphatischen C₁- bis C₆-Alkohol (Alkohol A) und Glyoxal, in Gegenwart eines sauren Katalysators so lange mit dem sauren Katalysator in Kontakt belässt, bis die Konzentration des gebildeten Diacetals D in der Reaktionsmischung (Reaktionsmischung R) wenigstens 70% der Gleichgewichtskonzentration erreicht hat, und anschließend das Diacetal D aus der Reaktionsmischung isoliert und

II. in Schritt II. in einem flüssigen Elektrolyten (Elektrolyt E) das Diacetal D mit einem einwertigen, aliphatischen C₁- bis C₆-Alkohol (Alkohol A) durch elektrochemische Oxidation zu einem Trialkylorthoformiat umsetzt und anschließend das Trialkylorthoformiat aus dem Elektrolyten E isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktionsmischung R zu Beginn der Reaktion Alkohol A und Glyoxal im Molverhältnis von wenigstens 15 : 1 sowie Wasser in einer Konzentration von 0,5 bis 8 Gew.-% enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man zur Herstellung der Mischung M1 ein 60 bis 75 gew.-%iges, wässriges Glyoxal einsetzt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Reaktionsmischung R so lange mit dem sauren Katalysator in Kontakt belässt, bis die Konzentration des gebildeten Diacetals D in der Reaktionsmischung R wenigstens 70% der Gleichgewichtskonzentration erreicht hat, ohne dass zuvor mehr als 5 Gew.-% des Alkohols A abdestilliert wurden.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man das Molverhältnis von Alkohol zu Glyoxal zu Beginn der Reaktion im Bereich von 15 : 1 bis 30 : 1 liegt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Alkohol A ausgewählt ist unter mit Wasser vollständig mischbaren Alkoholen.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Alkohol A Methanol ist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator ausgewählt ist unter Schwefelsäure, Schwefelsäurehalbestern, organischen Sulfonsäuren und Sulfonsäure-Ionenaustauscherharzen.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Reaktion von Schritt I. bei einer Temperatur oberhalb 50°C durchführt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Umsetzung an einem Katalysator-Festbett durchführt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Reaktionsmischung R zusätzlich wenigstens ein neutrales oder schwach saures Salz in einer Menge von wenigstens 1 Gew.-%, bezogen auf die Mischung, in gelöster Form enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Salz ausgewählt ist unter den Sulfaten, Monoalkylsulfaten, Arylsulfonaten und Alkylsulfonaten von Metallen der ersten und zweiten Hauptgruppe, von quartären Ammoniumkationen sowie von Fe(II)- und Fe(III)-Ionen.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung von Glyoxal mit dem einwertigen Alkohol kontinuierlich an einem heterogenen, sauren Katalysator erfolgt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man eine flüssige Mischung aus 40 bis 75 gew.-%igem, wässrigem Glyoxal und dem einwertigen Alkohol, die nicht mehr als 8 Gew.-% Wasser enthält, kontinuierlich in einen Reaktor einspeist, der einen heterogenen, sauren Katalysator enthält, und dem Reaktor kontinuierlich eine flüssige Reaktionsmischung entnimmt, in der die Konzentration des Diacetals wenigstens 80% der Gleichgewichtskonzentration beträgt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst ein 60 bis 75 gew.-%iges, wässriges Glyoxal durch Einengen einer konventionellen, wässrigen Glyoxal-Lösung bei vermindertem Druck herstellt und unmittelbar im Anschluss daran gemeinsam mit dem Alkohol A in den Reaktor einspeist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor eine rohrförmige Geometrie aufweist.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Mischung M1 neben Alkohol A, Glyoxal und Wasser noch das Monoacetal des Glyoxals und Alkohol A (Monoacetal M) und gegebenenfalls das Diacetal D enthält.
18. Verfahren, wobei man die Isolierung des Diacetals D aus der Reaktionsmischung bewirkt, indem man:
 - aI. den sauren Katalysator deaktiviert oder abtrennt (Schritt aI.)
 - aII. aus der in Schritt aI. erhaltenen Mischung den Alkohol A destillativ entfernt (Schritt aII.)
 - aIII. aus der in Schritt aII. erhaltenen Mischung ggf. nach Zusatz von weiterem Wasser ein Homoozeotrop aus Diacetal D und Wasser abdestilliert und als Destillationsrückstand eine Mischung, im Wesentlichen enthaltend Wasser, Glyoxal, Monoacetal M und ggf. Diacetal D und ggf. oligomere Nebenprodukte erhält.
19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei man den in Schritt aI. gewonnenen Alkohol A und den in Schritt aIII. gewonnenen Destillationsrückstand zur Herstellung der Mischung M1 verwendet.
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Schritt I. und II. der gleiche Alkohol A eingesetzt wird.
21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei im Elektrolyten (E) das molare Verhältnis aus der Summe der Menge an Diacetal D und Trialkylorthoformiat zur Menge an Alkohol A 0,2 : 1 bis 5 : 1 beträgt.
22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man als Alkohol A Methanol und als Diacetal D 1,1,2,2-Tetramethoxyethan (TME) einsetzt und als Trialkylorthoformiat Trimethylorthoformiat (TMOF) erhält.
23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Elektrolyt E als Leitsalz Tetra (C₁- bis C₆-alkyl)ammoniumsalze mit Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfaten, Arylsulfaten, Halogeniden, Phosphaten, Carbonaten, Alkylphosphaten, Alkylcarbonaten, Nitrat, Alkoholaten, Tetrafluorborat oder Perchlorat als Gegenion enthält.
24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die elektrochemische Oxidation in einer ungeteilten Elektrolysezelle ausführt.
25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die elektrochemische Oxidation in einer bipolar geschalteten Kapillarspaltzelle oder Plattenstapelzelle ausführt.
26. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man an der Kathode durch elektrochemische Reduktion von Protonen oder Alkohol A Wasserstoff entwickelt.
27. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die elektrochemische Oxidation in einer kontinuierlich durchströmten, bipolar geschalteten Plattenstapelzelle ausführt.
28. Verfahren nach Anspruch 27, wobei es sich bei dem Elektrolyten (E), der der Plattenstapelzelle zugeführt wird, um eine Mischung, enthaltend im wesentlichen 50 bis 75 Gew.-% TME, 15 bis 40 Gew.-% Methanol und 1 bis 20 Gew.-% Methyltributylammoniummethylsulfat (MTBS) (Elektrolyt E1) handelt.
29. Verfahren nach Anspruch 28, wobei es sich bei dem Elektrolyten (E), der der Plattenstapelzelle entnommen wird, um eine Mischung, enthaltend im wesentlichen 25 bis 50 Gew.-% TME, 25 bis 45 Gew.-% TMOF, 5 bis 30 Gew.-% Methanol und 1 bis 20 Gew.-% MTBS sowie je 0,5 bis 2 Gew.-% Methylformiat und Methylal (Elektrolyt E2) handelt.
30. Verfahren nach Anspruch 29, wobei man die Isolierung des Trialkylorthoesters aus dem Elektrolyten E bewirkt, indem man:
 - bI. in Schritt bI. den Elektrolyt E2 destillativ trennt in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend TMOF, Methanol, Methylformiat, Methylal und geringe Mengen TME, und eine Schwertsiederfraktion, enthaltend den Hauptteil

des TME, MTBS, und ggf. geringe Mengen TMOF

bII. in Schritt bII. die gemäß Schritt bI. erhaltene Leichtsiederfraktion destillativ trennt in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend Methanol, Methylformiat, Methylal und ggf. geringe Mengen TMOF, eine Mittelsiederfraktion, enthaltend TMOF, und eine Schwersiederfraktion, enthaltend hauptsächlich TME und ggf. geringen Mengen TMOF.

31. Verfahren nach Anspruch 29, wobei man die Schwersiederfraktion gemäß Schritt bI. und bII. sowie die Leichtsiederfraktion in Schritt bII. vollständig oder teilweise zur Herstellung von Elektrolyt E1 verwendet.

32. Verfahren nach Anspruch 29, wobei man die Isolierung des Trialkylorthoesters aus dem Elektrolyten E bewirkt, indem man:

cI. in Schritt cI. den Elektrolyt E2 destillativ trennt in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend TMOF, Methanol, Methylformiat, Methylal und geringe Mengen TME, und eine Schwersiederfraktion, enthaltend den Hauptteil des TME, MTBS und ggf. geringe Mengen TMOF

cII. in Schritt cII. die gemäß Schritt cI. erhaltene Leichtsiederfraktion destillativ trennt in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend TMOF, Methanol, Methylformiat und Methylal, und eine Schwersiederfraktion, enthaltend hauptsächlich TME

cIII. in Schritt cIII. die gemäß Schritt cII. erhaltene Leichtsiederfraktion destillativ trennt in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend Methanol, Methylformiat und Methylal, und eine Schwersiederfraktion enthaltend hauptsächlich TMOF.

33. Verfahren nach Anspruch 31, wobei man die Schwersiederfraktionen gemäß Schritt cI. und cII. und die Leichtsiederfraktion gemäß Schritt cIII. vollständig oder teilweise zur Herstellung von Elektrolyt E1 verwendet.

34. Verfahren nach Anspruch 29, wobei man die Isolierung des Trialkylorthoesters aus dem Elektrolyten E bewirkt, indem man den Elektrolyt E2 destillativ trennt in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend Methanol, Methylformiat und Methylal, eine Mittelsiederfraktion, enthaltend im wesentlichen TMOF, und eine Schwersiederfraktion, enthaltend TME und MTBS.

35. Verfahren nach Anspruch 33, wobei man die Schwersiederfraktionen und die Leichtsiederfraktion vollständig oder teilweise zur Herstellung von Elektrolyt E1 verwendet.

- Leerseite -